

# Le rôle de l'onde électronique Broglienne dans la chimie moderne

Par R. DAUDEL

(Secrétaire Général du Centre de Chimie Théorique de France)

## Introduction.

En 1923 L. de Broglie utilisait (1), pour la première fois, une onde pour décrire le comportement des corpuscules tels l'électron.

En 25 ans, cette notion est devenue l'auxiliaire indispensable du chimiste théoricien. Nous voudrions ici par quelques exemples choisis dans la multitude de ceux qui se présentent immédiatement à l'esprit, souligner le rôle prépondérant que joue l'onde Broglienne dans la chimie moderne.

## Les niveaux énergétiques des molécules.

Permettant d'évaluer chaque niveau énergétique d'une molécule, la notion d'onde électronique donne la possibilité, de calculer à l'avance les longueurs d'onde du spectre d'absorption de cette molécule. On peut ainsi expliquer des phénomènes extrêmement subtils.

A. Kiss, J. Molnár et C. Sándorfy (2) ont récemment utilisé cette voie pour interpréter des faits particulièrement surprenant. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption chez le benzène est 2550 Å. Celle du phénol est de 2750 Å. La substitution du groupement OH à l'hydrogène entraîne donc une augmentation d'environ 200 Å. de la longueur d'onde.

On pourrait s'attendre à ce qu'une seconde substitution du même type augmente encore la longueur d'onde de 200 Å., ce qui la porterait à 2950 Å.

C'est bien ce que l'on observe (à peu de chose près) chez l'hydroquinone: l'expérience donne en effet, 2990 Å. Mais le déplacement spectral observé lors de la seconde substitution n'est que de 40 Å., lorsqu'elle est faite en ortho par rapport à la première, et de 30 Å. quand on l'effectue en méta.

Il y avait là un fait fort curieux que seule la mécanique ondulatoire semblait devoir expliquer. Le calcul en effet montre qu'tandis qu'une deuxième substitution effectuée en para de la première doit entraîner un déplacement spectral de l'ordre de 200 Å., celui-ci doit s'abaisser à moins de 100 Å. pour la position ortho et à environ 50 Å. pour la position méta. Il reste quelques écarts numériques mais qualitativement l'effet est bien contenu dans la théorie: en particulier l'ordre décroissant des effets selon que l'on opère en para, en ortho ou en méta.

*Les indices de liaison et les distances interatomiques.*

On sait que dans les nombreuses molécules il existe des électrons assez bien localisés et des électrons beaucoup mobiles. C'est notamment le cas des molécules aromatiques. La fonction d'onde Broglienne est particulièrement commode dans l'étude de ces électrons mobiles. Dans le naphthalène, par exemple, l'énergie de couplage que les électrons introduisent dans chaque liaison entre carbone, n'est pas la même pour toutes les liaisons. Il en résulte l'existence de liaisons plus ou moins longues. On montre sans peine, théoriquement, que, par exemple, les liaisons  $\alpha\beta$  doivent être plus courtes que les liaisons  $\beta\beta$  (3). Des expériences récentes ont confirmé ces prévisions (4).

On peut dire que les liaisons aromatiques se rapprochent plus ou moins soit d'une liaison simple soit d'une liaison double et on définit un indice de liaison (5) qui représente quantitativement cette idée. Il est nul pour une liaison simple, unité pour une liaison double et fractionnaire pour une liaison aromatique.

Utilisant les fonctions d'onde qui décrivent les états de spin des molécules C. Vroulant et R. Daudel (6) ont proposé un procédé extrêmement simple pour le calcul de ces indices.

Rappelons que le type d'une liaison C—C aromatique est tout simplement égale au nombre de liaisons C—C aromatique qui aboutissent aux extrémités de la première. Pour éclairer cette définition, nous donnons ci-dessous le schéma de la molécule de naphthalène avec, le long de chaque liaison, l'indication de son type (Fig. 1).

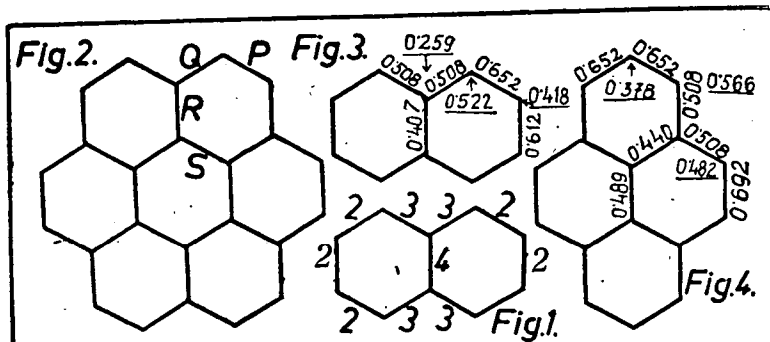
C. Vroulant et R. Daudel (6) ont démontré en s'appuyant sur la notion d'onde Broglienne que l'indice d'une liaison ne dépend en première approximation que des types des liaisons *adjacentes*. Il devient alors naturel de noter chaque liaison à l'aide des types des liaisons adjacentes. Ainsi la liaison  $\alpha\beta$  du naphthalène se notera (2, 3), la liaison  $\beta\beta$  se notera (2, 2) ... etc...

Tableau I.

1.	2.	3.	1.	2	3.
(2)	0,827	1,362	(2,3,3)	0,493	1,423
(3)	0,873	1,353	(2,3,4)	0,508	1,420
(1,1)	0,437	1,438	(2,4,4)	0,537	1,414
(1,2)	0,524	1,410	(3,3,3)	0,537	1,414
(1,3)	0,500	1,408	(3,3,4)	0,556	1,410
(2,2)	0,612	1,398	(3,4,4)	0,578	1,465
(2,3)	0,652	1,388	(2,2,3,3)	0,324	1,465
(2,4)	0,676	1,385	(2,2,3,4)	0,346	1,460
(3,3)	0,692	1,380	(2,2,4,4)	0,367	1,455
(3,4)	0,714	1,377	(2,3,3,3)	0,367	1,455
(4,4)	0,735	1,373	(2,3,3,4)	0,387	1,450
(1,2,3)	0,367	1,455	(2,3,4,4)	0,407	1,445
(1,2,4)	0,387	1,450	(2,4,4,4)	0,420	1,440
(1,3,3)	0,407	1,455	(3,3,3,3)	0,407	1,445
(1,3,4)	0,428	1,440	(3,3,3,4)	0,428	1,450
(1,4,4)	0,440	1,436	(3,3,4,4)	0,440	1,436
(2,2,2)	0,412	1,443	(3,4,4,4)	0,469	1,430
(2,2,3)	0,452	1,433	(4,4,4,4)	0,489	1,425
(2,2,4)	0,472	1,428			

1. Designation des liaisons par les ordres des liaisons adjacentes. 2. Indices de liaison (Penney). 3. Distances interatomiques.

Voici le tableau I (7) des indices calculés, une fois pour toute, en fonction de cette notation. Comme il existe une relation entre indice de liaison et distances interatomiques, le tableau I renferme également les distances interatomiques.



A l'aide du tableau I. on calcule immédiatement les distances interatomiques de toutes molécules aromatiques sur simple vue de sa formule.

Voici les résultats que l'on obtient dans le cas du coronène, comparés aux résultats de l'expérience. L'accord est excellent (tableau II).

Tableau II.

Nom de la liaison sur la figure 2.	Notation à l'aide des types	Distance calculée	Distance observée (8)
P	(3, 3)	1,380	1,385
Q	(2, 3, 4)	1,420	1,415
R	(3, 3, 4, 4)	1,436	1,430
S	(4, 4, 4, 4)	1,425	1,430

### *L'indice de valence libre et la réactivité chimique.*

La première définition mathématique précise de l'indice de valence libre est due à R. Daudel et A. Pullmann (9). De nombreux travaux ont été réalisés en vue de parfaire cette notion (10). On a pu montrer qu'elle quantitative l'idée de valence libre de Thiele (15). Elle fournit pour chaque atome d'une molécule aromatique un nombre qui est d'autant plus élevé que la réactivité de celui-ci est grande.

Plus précisément la valence libre d'un atome d'une telle molécule varie dans le même sens que la vitesse du processus d'attaque de cet atome par un ion positif ou négatif (tel l'ion  $\text{NO}_2^+$  de la nitration ou l'ion  $\text{NH}_2^-$  de l'amination) ou par un radical libre (comme dans la réaction de Gomberg (16)).

Le calcul de la valence libre peut se faire à partir des indices de liaison à l'aide de la formule (7):

$$J_i = 1,682 - \sum_m l_{im}$$

ou  $J_i$  est l'indice de valence libre de l'atome  $i$ ,  $l_{im}$  l'indice de liaison de toute liaison  $lm$  partant de l'atome  $i$ , la somme  $\sum_m$  étant étendue à toutes ces liaisons.

Le diagramme suivant (Fig. 3) donne le cas du naphthalène la valeur des indices de liaison (déduite du tableau I) et celle

des indices (soulignes) de valence libre (par application de la précédente formule). Ce diagramme souligne la grande réactivité du sommet.

Le cas du pyrène est intéressant (11). (Fig. 4. Les indices de valence libre sont soulignés.) On voit que le sommet possédant le plus grand indice de valence libre est le sommet 3. C'est bien effectivement le sommet le plus réactif à l'action des ions et des radicaux libres. Par nitration on obtient le 3-nitropyrene. La sulfonation donne l'acide pyrene-3-sulfonique. C'est d'ailleurs aussi le sommet 3, qui est attaqué préférentiellement lors de l'action de molécules polarisables telles: le brome ou la N-bromosuccinimide, la chlorure de sulfuryle... etc.

Signalons enfin que l'on peut montrer théoriquement que les liaisons les plus aptes à l'addition sont souvent celles qui possèdent le plus grand indice de liaison. Cette loi se vérifie bien ici car l'attaque du pyrène par le tétraoxyde d'osmium (12), a lieu sur la liaison 1-2 et conduit au 1-2 dihydroxyd 1-2 dihydropyrène.

#### *Conclusion.*

Ces exemples ont-ils réussi à souligner l'immense rôle que joue en chimie moderne la notion d'onde électronique Broglie? Nous serions heureux s'il en était ainsi. Si non, il faudrait accuser le manque de place dont nous disposions ou l'inopportunité de notre choix parmi les exemples innombrables que l'on pourrait citer pour montrer comment la mécanique ondulatoire a révolutionné la chimie: réintroduisant la continuité là où de longs travaux s'étaient efforcés de l'exclure, faisant apparaître de nouvelles discontinuités dans des domaines où n'en soupçonnait pas l'existence.

Par cette synthèse du continu et du discontinu, de l'onde et du corpuscule, la mécanique de Luis de Broglie a su créer pour la chimie un langage à la hauteur de ses vues, un langage qui lui permet non seulement de décrire mais aussi de prévoir, et ce nouveau mode de pensée riche en nuances et en souplesses s'est récemment attaqué à une tâche particulièrement délicate. Apté à interpréter les propriétés chimiques des molécules, il s'efforce actuellement d'expliquer leurs propriétés physiologiques... et des problèmes aussi importants que le mécanisme de l'action des corps cancérogènes (12), ou des corps antibiotiques (14), ont pu être abordés grâce à la mécanique ondulatoire.

#### *Bibliographie.*

L. Pauling: The nature of the chemical bond. Cornell University press, Ithaca (New York) 1941.

G. W. Wheland: The theory of resonance.

F. Gallais et R. Daudel: Mécanique ondulatoire et chimie. Gauthier Villars éditeur, Paris.

P. Daudel et R. Daudel: Les apports de la mécanique ondulatoire à l'étude des propriétés chimiques des molécules. La revue d'optique éditeur, Paris.

#### *Références.*

1. L. de Broglie: Thèse sciences, Paris.

2. A. Kiss, J. Molnár et C. Sándorfy: Bull. Soc. Chim. France. 16 (1949) 275.

3. Voir par ex. P. et R. Daudel: *J. Chem. Soc. London*. 1948.
4. J. M. Robertson et Collab.: Conf. du centre de chim. théor. de France. 1949, Paris.
5. L. Pauling: a été le premier à définir clairement cette notion. Voir: The nature of the chemical bond.
6. C. Vroelant et R. Daudel: *Bull. Soc. Chim. France*. 16. (1949) 36, 217.
7. C. Vroelant et R. Daudel: *Compt. Rend.* 228. (1949) 399.
8. J. M. Robertson et White:
9. R. Daudel et A. Pullman: *Compt. Rend.* 225 (1945) 888.
10. Par exemple: P. Daudel, R. Daudel, R. Jaques et M. Jean: *Revue Scient.* 84 (1949) 489. C. A. Coulson: *Trans Faraday Soc. Discussion on the labile molecule*
11. N. P. Bub-Hoi, P. et R. Daudel et C. Vroelant: *Bull. Soc. Chim. France* 16 (1949) 211.
12. Cook et Schoental: *J. Chem. Soc. London* 1948, 171.
13. Voir par exemple: R. Daudel: *Bull. du cancer*.
14. R. Daudel et O. Charlet: *J. de Chimie Physique* (sous presse).
15. J. Thile: *Liebigs Ann. Chem.* 311 (1900) 248.
16. M. Gomberg: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 3914. M. Gomberg et Sullivan: *J. Amer. Chem. Soc.* 44 (1922) 1833.

---

Experimental Physical Institute of the University of Szeged

---

## On the Self-Absorption of Fluorescent Dyestuff Solutions

P. FRÖHLICH AND P. SZÖR

On comparing the absorption and emission bands of fluorescent dyestuff solutions it can be observed that they have a common area, (1) which means that the emitting solution itself partly absorbs the emitted energy, this phenomenon is called self absorption. In such a case the measured emission band is not identical with the real one. The existence of self absorption and its influence on the emission is reported by Lewis, Magel, Lipkin (2).

If we examine the fluorescence emission of a rigid boric acid solution of fluorescein observing it from the direction agreeing with that of the opposite side it is yellow. P Ször has also observed (3) that it is not possible to analyse the emission band at the wave lengths at which self-absorption occurs.

A method of calculation has been elaborated by means of which the emission band which does not contain the self absorption effect can under certain conditions be calculated on the base of the measured emission.

### *The Method of Calculation.*

If on measuring the fluorescence emission the direction of the exciting light and that of the observation are perpendicular then the emission, taking the self absorption effect into account, can be calculated on the base of the following considerations.